

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-087126

(43)Date of publication of application : 02.04.1996

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

---

(21)Application number : 06-248798

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 16.09.1994

(72)Inventor : HAYASHI TOKUHIRO

YAMAZAKI MASATO

YOSHIMURA KANJI

---

## (54) POSITIVE CHARGE TONER AND DEVELOPER COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To keep the quantity of electric charges on a toner and the resistance of a carrier constant over a long period of time and to maintain high image quality by adding fine silica particles having a specified average particle diameter and a specified particle size distribution to the surface of the toner.

**CONSTITUTION:** Fine silica particles having 30–100nm number average particle diameter of primary particles and a particle size distribution in which particles each having ≤20nm particle diameter account for ≤20% are stuck to the surface of a positive charge type toner contg. at least a bonding resin and a colorant by 0.1–3.0 pts.wt. per 100 pts.wt. of the toner. The silica particles have been made hydrophobic by surface treatment. The quantity of electric charges on the toner and the resistance of a carrier are kept constant over a long period of time and high image quality is maintained because the cleanability of the toner on the surface of a photoreceptor is improved. When the bonding resin and the carrier are properly selected, low-temp. fixability and environmental stability are improved and service life is prolonged.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3061734

[Date of registration] 28.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-87126

(43)公開日 平成8年(1996)4月2日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 3 G 9/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08

3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全12頁)

(21)出願番号 特願平6-248798

(22)出願日 平成6年(1994)9月16日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 林 徳広

和歌山市園部1030-13

(72)発明者 山崎 征人

和歌山市西浜1130

(72)発明者 吉村 寛二

和歌山市西浜1450番地

(74)代理人 弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】 正帯電性トナーおよび現像剤組成物

(57)【要約】

【構成】少なくとも結着樹脂および着色剤を含有してなる正帯電性トナーにおいて、一次粒子の数平均粒径が30~100nmであり、かつその粒度分布における粒径20nm以下の粒子の頻度が20%以下であるシリカ微粒子がトナー表面に付着していることを特徴とする正帯電性トナー、並びに該トナーとキャリアよりなる現像剤組成物。

【効果】本発明の正帯電性トナーおよび現像剤組成物は、トナーの帶電量とキャリア抵抗を長期に亘って一定の値に維持し、また感光体表面のトナーのクリーニング性を高めることにより、高画質を維持することができる。また、この効果は、結着樹脂等の種類によらないため、結着樹脂やキャリアを適宜選択することにより、低温定着性、環境安定性、ロングライフ性等の良好な正帯電性トナーおよび現像剤組成物を得ることができる。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 少なくとも結着樹脂および着色剤を含有してなる正帶電性トナーにおいて、一次粒子の数平均粒径が30～100nmであり、かつその粒度分布における粒径20nm以下の粒子の頻度が20%以下であるシリカ微粒子がトナー表面に付着していることを特徴とする正帶電性トナー。

**【請求項2】** シリカ微粒子の付着量が、トナー100重量部に対して、0.1～3.0重量部である請求項1記載の正帶電性トナー。

**【請求項3】** シリカ微粒子が、疎水化表面処理したシリカである請求項1又は2記載の正帶電性トナー。

**【請求項4】** 結着樹脂の主成分が、高化式フローテスターによる軟化点が95～160℃であって、DSCによるガラス転移温度が50～80℃であるポリエステル樹脂である請求項1～3いずれか記載の正帶電性トナー。

**【請求項5】** 結着樹脂の主成分が、付加重合と縮重合を同一反応容器内で行うことにより得られる樹脂であって、付加重合がラジカル重合によりビニル系樹脂を得るものであり、かつ縮重合がポリエステル、ポリエステルアミド又はポリアミドを得るものである請求項1～3いずれか記載の正帶電性トナー。

**【請求項6】** 請求項1～5いずれか記載の正帶電性トナーと、該トナーを担持しうるキャリアよりなる現像剤組成物。

**【請求項7】** キャリアが、表面に凹凸部を有する多孔性の不定形鉄粉である請求項6記載の現像剤組成物。

**【請求項8】** 不定形鉄粉の平均粒径が50～200μmであり、凹凸部の差が10μm以上である請求項7記載の現像剤組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、レーザプリンタ、乾式静電複写機などの画像形成装置の静電潜像を現像する際に用いられる乾式二成分現像方法に用いられる正帶電性トナーおよび現像剤組成物に関し、さらに詳細にはトナーの帯電量とキャリア抵抗を長期に亘って一定の値に維持し、また感光体表面に残存するトナーのクリーニング性を高めることにより、高画質を維持できるようにした正帶電性トナーおよび現像剤組成物に関する。

**【0002】**

**【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】** レーザプリンタ、乾式静電複写機などの画像形成装置に用いられる電子写真法は、米国特許第2,221,776号、同第2,297,691号、同第2,357,809号等の明細書に記載されているように、光導電性絶縁層を一様に帯電させ（帯電工程）、次いでその層を露光させ、露光した部分の電荷を消散させて静電気的な潜像を形成し（露光工程）、この静電潜像に帯電した着色微粉末、いわゆるトナーを付着

することによって可視化させ（現像工程）、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写し（転写工程）、その後加熱、圧力その他適當な手段によって永久定着する（定着工程）工程からなる。従って、トナーは単に現像工程のみならず、転写工程、定着工程の各工程において要求される機能を備えていなければならない。

**【0003】** これらの電子写真法に適用される現像方法としては、大別して乾式現像法と湿式現像法がある。前者には、さらに一成分系現像剤を用いる方法と、トナーとキャリアからなる二成分系現像剤を用いる方法がある。二成分系現像剤を用いる方法としては、トナーを搬送するシステムの種類により、磁性粉キャリアを用いる磁気ブラシ現像法（米国特許第2,786,439号明細書）、幾分粗いビーズキャリアを用いるカスケード現像法（米国特許第2,618,551号明細書）等がある。

**【0004】** これらの現像法に適用されるトナーとしては、スチレンーアクリレート共重合系（ポリスチレン系）樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂などの結着樹脂中に染料・顔料などの着色剤、荷電制御剤、ワックスなどの各種機能性添加剤を混合分散させ、1～80μm程度に粉碎した微粉末が一般に使用されている。

**【0005】** このような二成分系現像剤には、一般にロングライフ性、すなわち連続現像における画像画質の安定性、維持性が求められている。そのためにはトナーとキャリア粒子間の帯電量および現像剤抵抗を適正範囲内に維持する必要があり、初期の帯電量および現像剤抵抗が、ロングラン後期においても変化しないことが最も望ましい。

**【0006】** これら現像剤の帯電量および抵抗を安定に維持する目的で、従来よりトナー側からは結着樹脂、荷電制御剤、その他の添加剤の設計および選択が検討されている。その一方、キャリア側でも鉄粉の酸化処理法あるいはフェライト、マグネタイトなどの構成材料、さらにこれら磁性粉の表面形状、コーティング材料およびその処理方法などが種々検討されている。

**【0007】** 例えば、トナーの結着樹脂に関しては、耐オフセット性、低温定着性に優れたポリエステルの欠点を更に改善すべく、ポリエステル樹脂と高温高湿下の帯電安定性に優れるスチレンアクリル樹脂を混合して用いる方法が各種提案されており、本発明者らも、付加重合と縮重合とを同一反応容器中で同時に進行させて得られる樹脂をトナー用バインダーとして用いる技術を開発し、出願済である（特開平4-142301号公報等）。

**【0008】** また、キャリアに関しては、高速で現像を行う場合の現像剤の劣化を軽減するために、「スポンジ」と称される多孔性の不定形鉄粉をキャリアとして用い、かさ比重を小さくすることにより攪拌トルクを低減させる試みが行われている。これらの試みは、同時に、

高速現像の際に生じる感光体近傍のキャリアのチャージアップによる黒ベタ部のエッジ効果の増大をも改善している。即ち、多孔質不定形鉄粉では凸部の介在によって粒子同士のコンタクトポイントを大きくすることができ、バイアスの効きを良くして実質的な現像電界強度を上げることができるために、この種の構造を持つキャリアは疑似導電性方式を用いる高速プリンタや複写機に好適に用いられる。

【0009】更に、トナーの小粒径化に伴うトナーの流動性およびクリーニング性の低下を防止する目的で、各種のシリカ微粒子をトナー表面に外添する方法が従来より行われている。この方法により、流動性等の向上を図ることができるために、負帯電性トナーでは、トナーの帶電性やトナー搬送性を良好に維持できるようになっている。

【0010】しかしながら、正帯電性トナーおよびその現像剤については、通常のシリカ微粒子が負の電荷を有しているため、外添されたシリカ微粒子がトナー表面上を覆ってトナー表面の電荷を打ち消してしまい、トナーの帶電量が実質的に低下するという問題があった。また、長期にわたる現像中において、トナー表面上のシリカ微粒子がキャリアに移行してしまい、キャリアの表面抵抗が上昇するという問題も生じた。さらには正帯電性トナーの帶電性を阻害ににくい、正帯電性のシリカ（特開昭50-116046号公報）も提案されているが、それもトナー表面上のシリカ微粒子がキャリアの表面に静電的により移行しやすい傾向があり、キャリアの表面抵抗上昇とキャリアの帶電付与能力の低下という問題もあった。

【0011】一方、シリカ微粒子の粒径に着目し、外添するシリカ微粒子の粒径を制御したトナーを用いることにより、各種現像法を利用して得られる画像を良好に維持する試みが種々提案されている。

【0012】例えば、特開昭60-263956号公報には、表面を適度に粗くした、感光体上に形成された静電像を、一次粒子の平均粒径が40～100nmのシリカ微粒子を含む現像剤を用いて現像する現像方法が開示されている。しかし、この方法は研磨されたセレン感光体表面の凹部に、小粒径シリカが埋め込まれて、感光体表面が平滑化するのを防止することを目的とするものであり、トナーの帶電性やキャリアの表面抵抗を維持することを目的とするものではない。また、使用されているトナーも負帯電性トナーであり、正帯電性トナーに固有の問題を解決するものではない。

【0013】また、特開昭61-188546号公報、特開平2-151872号公報等には、大粒径シリカと小粒径シリカの両者を外添したトナーまたは現像剤等が開示されているが、いずれも、小粒径シリカを一定量以上含むため、前述のようなトナー表面の被覆によるトナーの帶電量の低下や、キャリアへの移行による表面抵抗

の上昇といった問題は解決されていない。

【0014】よって、本発明の目的は、トナーの帶電量とキャリア抵抗を長期に亘って一定の値に維持し、また感光体表面のトナーのクリーニング性を高めることにより、高画質を維持できるようにした正帯電性トナーおよび現像剤組成物を提供することにある。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、当該目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の平均粒径と粒度分布を有するシリカ微粒子をトナー表面に外添することにより、正帯電性トナーの場合であっても、トナーの帶電量の実質的な低下やキャリア表面抵抗の上昇という問題が生じないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】すなわち、本発明の要旨は、（1）少なくとも結着樹脂および着色剤を含有してなる正帯電性トナーにおいて、一次粒子の数平均粒径が30～100nmであり、かつその粒度分布における粒径20nm以下の粒子の頻度が20%以下であるシリカ微粒子がトナー表面に付着していることを特徴とする正帯電性トナー、

（2）シリカ微粒子の付着量が、トナー100重量部に対して、0.1～3.0重量部である前記（1）記載の正帯電性トナー、（3）シリカ微粒子が、疎水化表面処理したシリカである前記（1）又は（2）記載の正帯電性トナー、（4）結着樹脂の主成分が、高化式フローテスターによる軟化点が95～160℃であって、DSCによるガラス転移温度が50～80℃であるポリエステル樹脂である前記（1）～（3）いずれか記載の正帯電性トナー、（5）結着樹脂の主成分が、付加重合と縮重合を同一反応容器内で行うことにより得られる樹脂であって、付加重合がラジカル重合によりビニル系樹脂を得るものであり、かつ縮重合がポリエステル、ポリエステルアミド又はポリアミドを得るものである前記（1）～（3）いずれか記載の正帯電性トナー、（6）前記（1）～（5）いずれか記載の正帯電性トナーと、該トナーを担持しうるキャリアよりなる現像剤組成物、（7）キャリアが、表面に凹凸部を有する多孔性的不定形鉄粉である前記（6）記載の現像剤組成物、

（8）不定形鉄粉の平均粒径が50～200μmであり、凹凸部の差が10μm以上である前記（7）記載の現像剤組成物、に関する。

【0017】本発明の正帯電性トナーは、少なくとも結着樹脂および着色剤を含有してなる正帯電性トナーにおいて、一次粒子の数平均粒径が30～100nmであり、かつその粒度分布における粒径20nm以下の粒子の頻度が20%以下であるシリカ微粒子がトナー表面に付着していることを特徴とするものである。

【0018】用いられるシリカ微粒子の一次粒子の数平均粒径は、通常30～100nm、好ましくは30～70nm、より好ましくは35～60nmである。この範

囲より小さいトナー表面上を覆うシリカ微粒子がトナー表面の電荷を打ち消してしまい、トナーの帶電量を実質的に低下させ、また長期にわたる現像中にキャリアへの移行によりキャリアの表面抵抗が上昇する傾向がある。逆に、この範囲より大きいと流動性が十分向上されず、感光体の表面を傷つけたり、また感光体クリーニングブレードシステムでは、ブレードの消耗を早める傾向がある。なお、このような数平均粒径のシリカ微粒子は、より小粒径なものに比べて、初期および分散中の帶電量（単位重量あたり）が小さいことが一般に知られている。この点からも当該シリカ微粒子が、トナーの帶電量を維持するために有効であることが推測される。

【0019】ここで、シリカ微粒子の一次粒子の粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察により、粒子の投影円相当径から計測される値であり、その数平均粒径は、その値から個数分布を求めて個数平均により算出される値である。

【0020】また、シリカ微粒子の粒度分布に関しては、通常、粒度分布における粒径20nm以下の粒子の頻度が20%以下であり、好ましくは粒径20nm以下の粒子の頻度が10%以下であり、更に好ましくは5%以下のものである。粒径20nm以下のシリカ微粒子の含有量が、この範囲より多くなると、平均粒径が小さい場合と同様にトナーの帶電量の実質的な低下やキャリアの表面抵抗の上昇が生じる傾向がある。

【0021】本発明に用いられるシリカ微粒子は、上記の粒径に関する条件を満たせば、特に限定されることなく、公知のシリカ微粒子のいずれを用いてもよい。例えば、表面処理を全く行っていないものでも、各種化学的を処理を施したものであってもよい。また、シリカ微粒子の材質も二酸化ケイ素を主成分として含んでいるものであれば、特に限定されることはない。

【0022】例えば、このような疎水化処理に用いられる有機ケイ素化合物としては、一般に次のようなものが挙げられる。ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルエトキシシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、トリメチルクロルシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、および1分子当たり2~12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個のSiに結合した水酸基を含有するポリジメチルシロキサンがある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0023】但し、本発明においては、シリカの微粒子は、そのままでは親水性であるため、高温高湿下では空気中の水分を吸収し、トナーの流動性の低下や凝集を起

こすことが知られているため、シリカ微粒子の表面を疎水化処理したものが好適に用いられる。特に、トリメチル基等の有機基を有する有機ケイ素化合物で処理することにより得られたものあって、かつメタノール滴定試験による疎水化度が80以上のシリカ微粒子が、より好適に用いられる。

【0024】本発明におけるシリカ微粒子の付着量は、トナー100重量部に対して、好ましくは0.1~3.0重量部、より好ましくは0.2~1.0重量部、最も好ましくは0.2~0.6重量部である。この範囲より多いと、トナーの正帯電性が低下したり、また過剰のシリカ微粒子がトナーから遊離して、キャリア表面に移行し易くなり、キャリアの表面抵抗が上昇するなどの傾向がある。この範囲より少ないと、トナーの流動性を向上させにくくなる傾向がある。

【0025】本発明では、以上のようなシリカ微粒子がトナー表面に付着していることにより、次の効果が得られる。

① シリカ微粒子の重量当りのトナー被覆率が減少するため、所期の流動性を維持しつつ、シリカ微粒子の持つ負電荷による影響を少なくして実質的なトナー帶電量の低下を防止することができる。

② 長期にわたる現像中においても、トナー表面上のシリカ微粒子がキャリアに移行することなく、またとえ移行したとしてもキャリアへの被覆率が少なく、キャリアの表面抵抗の上昇を防止することができる。

③ 粒径の大きいシリカ微粒子が介在して感光体表面に付着したトナーの剥離性を良好にするため、クリーニング性が向上する。

【0026】本発明において、上記のシリカ微粒子により処理される正帯電性トナーは、少なくとも結着樹脂、および着色剤を含有してなるものであれば、特に限定されることなく、いずれの公知の正帯電性トナーも用いることができる。

【0027】本発明に使用されるトナー用結着樹脂としては、スチレン、クロルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類：エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類：酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類：ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類：ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン等の単独重合体あるいは共重合体が挙げられる。また、更に天然及び合成ワックス類、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリカ

一ポネート、ポリウレタン、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、石油樹脂等を用いる事ができる。

【0028】本発明においては、結着樹脂の主成分としてポリエステル樹脂、または付加重合と縮重合を同一反応容器内で行うことにより得られる樹脂を用いることが好ましい。さらに好ましくは、結着樹脂の主成分が、高化式フローテスターによる軟化点が95～160℃であって、DSCによるガラス転移温度が50～80℃であるポリエステル樹脂、または付加重合と縮重合を同一反応容器内で行うことにより得られる樹脂であって、付加重合がラジカル重合によりビニル系樹脂を得るものであり、かつ縮重合がポリエステル、ポリエステルアミド又はポリアミドを得る樹脂が用いられる。

【0029】以下、両者を例にとり、前者を第Iの態様、後者を第IIの態様としてより詳細に説明する。

【0030】第Iの態様で用いられるポリエステル樹脂としては、トナーの重要な要求特性である定着に必要な熱特性を満たすために、少なくとも1種の3価以上の多官能モノマーにより架橋構造を有するものが好ましく、また、高化式フローテスターによる軟化点が95℃以上160℃以下、流出開始温度と軟化点との温度差が15～50℃であることが好ましい。軟化点が95℃未満では耐オフセット性、耐ブロッキング性に支障をきたし、また160℃を超えると低温定着性に支障をきたすので好ましくない。また同様に、流出開始温度と軟化点との温度差が15℃未満では耐オフセット性、耐ブロッキング性に支障をきたし、また50℃を超えると低温定着性に支障をきたすことがあるので好ましくない。

【0031】なお、高化式フローテスターは、樹脂などの溶融挙動が各温度で再現性良く測定でき、トナー用バインダ樹脂の評価には非常に有効な装置である。具体的には軟化点は、高化式フローテスター（島津製作所）を用い、1cm<sup>3</sup>の試料を昇温速度6℃/minで加熱しながらプランジャーにより20kg/cm<sup>2</sup>の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これによりフローテスターのプランジャー降下量（流れ値）－温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとするときh/2に対応する温度である。

【0032】また、当該ポリエステル樹脂はDSCによるガラス転移温度が50℃以上80℃以下であるのが好ましい。50℃未満では得られるトナーが凝集しやすく、長期保存時の安定性が悪く、80℃を超えると定着不良がおこり易く、また製造時の粉碎性も良くないので好ましくない。

【0033】本発明で用いられるポリエステル樹脂は、アルコールとカルボン酸、もしくはカルボン酸無水物、カルボン酸エステル等を原料モノマーとして得ができる。2価アルコール成分としては、例えばポリオキシプロピレン(2.2)－2,2－ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)－2,2－

ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)－2,2－ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)－ポリオキシエチレン(2.0)－2,2－ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)－2,2－ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2－プロピレングリコール、1,3－プロピレングリコール、1,4－ブタジオール、ネオペンチルグリコール、1,4－ブテンジオール、1,5－ペンタンジオール、1,6－ヘキサンジオール、1,4－シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのプロピレン付加物、ビスフェノールAのエチレン付加物、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0034】3価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1,2,3,6－ヘキサンテトロール、1,4－ソルビタン、ペントエリスリトール、ジペントエリスリトール、トリペントエリスリトール、1,2,4－ブタントリオール、1,2,5－ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4－ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5－トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0035】また、酸成分としては、2価のカルボン酸単量体として、例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、イソオクチルコハク酸、及びこれらの酸の無水物、もしくは低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0036】3価以上のカルボン酸単量体としては、例えば1,2,4－ベンゼントリカルボン酸、2,5,7－ナフタレントリカルボン酸、1,2,4－ナフタレントリカルボン酸、1,2,4－ブタントリカルボン酸、1,2,5－ヘキサントリカルボン酸、1,3－ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4－シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8－オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。これらのうち、特に1,2,4－ベンゼントリカルボン酸、すなわちトリメリット酸又はその誘導体が安価で、反応制御が容易であるため、好ましく用いられる。

【0037】本発明においては、これらの2価のアルコ

ール単量体及び3価以上の多価アルコール単量体、2価のカルボン酸単量体及び3価以上のカルボン酸単量体からそれぞれ単独あるいは複数の単量体を併用して用いることができる。但し、本発明においては、定着に必要な熱特性を満たすために、3価以上のアルコール単量体および3価以上のカルボン酸単量体の少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0038】このようなポリエステル樹脂は通常公知の方法によって合成できる。具体的には反応温度170～250℃、反応圧力5mmHg～常圧で反応を行い（最適温度、圧力はモノマーの反応性で決める）、以上述べた所定の物性になった時点で反応を終了させれば良い。

【0039】さらに、結着樹脂としては前記ポリエステル樹脂に対し相溶性のある、ポリアミド、ポリエステルポリアミド樹脂などを適宜量混合して用いることができる。

【0040】第IIの態様の結着樹脂の主成分は、付加重合と縮重合を同一反応容器内で行うことにより得られる樹脂であるが、例えば付加重合と縮重合の両原料モノマーをブレンドし、付加重合と縮重合を並行して行うことにより得ることができる。以下、原料モノマー等について説明する。本発明の第IIの態様において、付加重合によりビニル系樹脂を得る場合、下記のビニル系モノマー、必要により架橋剤及び過酸化物又はアゾ化合物等の重合開始剤が用いられる。

【0041】ビニル樹脂を形成するために使用される代表的な単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-クロロスチレン、ビニルナフタレン等のスチレン若しくはスチレン誘導体；例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類；例えば塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ギ酸ビニル、カプロン酸ビニル等のビニルエステル類；例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタ

クリル酸n-オクチル、メタクリル酸イソオクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸及びそのエステル；例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のエチレン性モノカルボン酸置換体；例えばマレイン酸ジメチル等のエチレン性ジカルボン酸及びその置換体；例えばビニルメチルケトン等のビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類、例えばビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化物；例えばN-ビニルピロール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類が挙げられる。これらのうち、好ましくはスチレン誘導体、又は（メタ）アクリル酸エステルである。

【0042】架橋剤を添加する場合、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキシレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジブロムネオペンチルグリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリルなど、一般的の架橋剤を適宜（必要に応じて2種以上組み合わせて）用いることができる。好ましくは、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジメタクリレートが用いられる。

【0043】これらの架橋剤の使用量は、ビニル重合性単量体を基準にして0.001～15重量%、好ましくは0.1～10重量%で使用するのが良い。これらの架橋剤の使用量が15重量%より多いと得られるトナーが熱で溶融にくくなり、熱定着性又は熱圧力定着性が劣ることとなる。また使用量が0.001重量%より少ないと、熱圧力定着において、トナーの一部が紙に完全に固着しないでローラー表面に付着し、次の紙に転移するというオフセット現象を防ぎにくくなる。更に、これらの架橋剤の使用量は、重合性モノマーを基準にして0.001～15重量%、より好ましくは0.1～10重量%で使用するのがよい。

【0044】また、ビニル系樹脂を製造する際使用される重合開始剤としては、例えば2,2'-アズビス(2,4-ジメチルバレニトリル)、2,2'-アズビスイソブチロ

ニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、その他のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、又はベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキシカーボネート、キュメンハイドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤が挙げられる。重合体の分子量及び分子量分布を調節する目的で、又は反応時間を調節する目的等で、二種類又はそれ以上の重合開始剤を混合して使用することもできる。重合開始剤の使用量は、重合单量体100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部である。

【0045】また、第IIの態様において、縮重合によりポリエステルを得る場合は、アルコールと酸成分を原料モノマーとする。すなわち、第Iの態様と同様に、2価又は3価以上のアルコールとカルボン酸、もしくはカルボン酸無水物、カルボン酸エステル等を原料モノマーとする。ここで、2価又3価以上のアルコール成分、および2価又3価以上の酸成分としては、第Iの態様と同様なものが挙げられる。

【0046】また、縮重合により得られるポリエステルポリアミド又はポリアミド中のアミド成分を形成する原料モノマーとしては、例えはエチレンジアミン、ペントメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンテトラミン等のポリアミン、6-アミノカプロン酸、 $\epsilon$ -カプロラクタム等のアミノカルボン酸類、プロパノールアミン等のアミノアルコールなどが挙げられる。

【0047】本発明においては、縮重合系樹脂と付加重合系樹脂が化学的に結合された樹脂を得るために、両樹脂のモノマーのいずれとも反応しうる化合物(以下「両反応性化合物」という)を用いて重合を行うことが好ましい。このような両反応性化合物としては、前記の縮重合系樹脂のモノマー及び付加重合系樹脂のモノマー中の、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、シトラコン酸、マレイン酸、及びフマル酸ジメチル等の化合物が挙げられる。これらのうち、フマル酸、アクリル酸、及びメタクリル酸が好ましく用いられる。両反応性化合物の使用量は、全原料モノマー中0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%である。

【0048】以上の原料モノマーを用いてポリエステル樹脂、ポリエステルアミド樹脂、あるいはポリアミド樹脂とビニル系樹脂とがブレンドされた結着樹脂を製造するには、反応容器中に収容したポリエステルあるいはポリエステルアミド、あるいはポリアミドの原料モノマー混合物中にビニル系樹脂の原料モノマー及び重合開始剤からなる混合物を滴下して予め混合し、先ずラジカル重

合反応により、ビニル系樹脂を得る重合反応を完結させ、次に反応温度を上昇させ、縮重合により、ポリエステルあるいはポリエステルアミドあるいはポリアミドを得る重合反応を完結させる方法がある。このように、反応容器中で独立した二つの反応を並行して進行させる方法により二種類の樹脂が効果的に混合分散した結着樹脂を得ることができる。上記の並行反応においては、二つの重合反応の進行及び完結は時間的に同時である必要はなく、それぞれの反応機構に応じて反応温度及び時間を適当に選択して反応を進行、完結させればよい。

【0049】このような製造方法により、上記の如きポリエステル、ポリエステルアミド又はポリアミドから選ばれた縮重合樹脂とスチレン・アクリル樹脂の如きビニル系樹脂とのブレンドからなる結着樹脂を得ることができる。この場合、上記の縮重合樹脂とビニル系樹脂との混合割合は、縮重合樹脂が10～90重量%でビニル系樹脂が90～10重量%であるのが好ましい。また、得られる結着樹脂は、軟化点が95～160℃、ガラス転移温度が50～80℃となるようになるのが好ましい。かかる結着樹脂の軟化点及びガラス転移温度の調整は原料モノマー混合物中の重合開始剤あるいは触媒量の調整又は反応条件の選択により容易に行うことができる。

【0050】なお、本発明において、一方の反応経路で生成する樹脂の分子量を低くすれば、結着樹脂の粉碎性を向上させることができると可能となる。特にビニル系樹脂部分については、数平均分子量が11,000以下であれば、結着樹脂の粉碎性の向上に有効になる。数平均分子量を11,000以下にするには、重合開始剤を多用したり、連鎖移動剤を用いることにより容易に達成できる。

【0051】本発明のトナーは、以上のような結着樹脂を含有するが、第Iの態様、第IIの態様のいずれにおいても、さらに必須成分である着色剤を含有すると共に、荷電制御剤、および必要に応じて流動性向上剤、離型剤等が添加される。

【0052】荷電制御剤としては、正帯電トナーに用いられている全ての正帯電性の荷電制御剤から1種または2種以上を用いることができる。具体例としてはイミダゾール誘導体、例えは「PLZ-2001」、「PLZ-8001」(以上、四国化成(株)社製)；トリフェニルメタン誘導体、例えは「COBY BLU PR」(ヘキスト社製)；四級アンモニウム化合物、例えは「TP-415」、「TP-4040」(保土ヶ谷化学社製)、「ボントロンP-51」(オリエント化学社製)、「COPY CHARGE PX VP435」(ヘキスト社製)、セチルトリメチルアンモニウムプロミド等；ポリアミン樹脂、例えは「AFP-B」(オリエント化学社製)、等を挙げることができる。好ましくは、「TP-415」を用いることができる。

【0053】また主荷電制御剤と逆極性の荷電制御剤と

の併用も可能であり、逆帶電性の荷電制御剤の使用量を主帶電性の荷電制御剤の使用量の1/2以下とすれば5万枚以上連続して現像を行っても濃度の低下もなく、良好な可視画像を得ることができる。これらの荷電制御剤は結着樹脂に対して0.1~8.0重量%、特に0.2~5.0重量%配合するのが好ましい。

【0054】着色剤は有彩色の染料または黒色を発色させるカーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆したグラフト化カーボンブラックのような顔料が用いられるが、公知のものが全て使用可能であり、特に限定されるものではない。黒色以外ではイエロー、マゼンタ、シアンの三原色があるが、例えばイエローにはC. I. ソルベントイエロー21、C. I. ソルベントイエロー77、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ディスパースイエロー164等が挙げられる。マゼンタにはC. I. ソルベントレッド49、C. I. ソルベントレッド128、C. I. ピグメントレッド13、C. I. ピグメントレッド48.2、C. I. ディスパースレッド11等が挙げられる。シアンにはC. I. ソルベントブルー21、C. I. ソルベントブルー94、C. I. ピグメントブルー15.3等が挙げられる。

【0055】これらの着色剤は、トナー全量に対して0.01~2.0重量%、特に1~10重量%配合するのが好ましい。

【0056】本発明におけるトナーには必要に応じて、シリカ以外の他の流動性向上剤、クリーニング性向上剤等を用いることができる。流動性向上剤としては、例えばアルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、二酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニア、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化けい素、窒化けい素等を挙げができる。

【0057】クリーニング性向上剤としては、脂肪酸及び/又はその金属塩、フッ素系高分子量体の微粒子粉末およびシリコーン樹脂微粒子などを用いることができる。これら流動性向上剤およびクリーニング性向上剤は、トナーに対し0.01~1.0重量%の範囲で添加することが好ましい。

【0058】本発明のトナーには、必要に応じてヒートローラ定着における耐オフセット性を改善する目的で離型剤を用いることができる。この離型剤としては、脂肪酸及び/又はその金属塩の他、ポリオレフィン、脂肪酸エステル、部分ケン化脂肪酸エステル、高級アルコール、パラフィンワックス、アミド系ワックス、多価アルコールエステル、シリコンワニス、脂肪族フロロカーボン、シリコーンオイル等のオフセット防止剤の任意の1種以上を含有させても良い。

【0059】本発明のトナーには、以上の他にさらに種

々の添加剤を添加でき、例えば現像性を調整するための添加剤として、例えばメタクリル酸メチルエステルの重合物の微粒子粉末を用いることができ、さらには調色、抵抗調整等のために少量のカーボンブラックを用いることができる。

【0060】本発明のトナーの製造方法としては、混練粉碎法、スプレイドライ法、重合法等の従来より公知の製造法が使用可能である。例えば、一般的な例としては、まず結着樹脂、着色剤、ワックス、帯電制御剤等を公知の混合機で均一に分散混合し、次いで混合物を密閉式ニーダー或いは1軸または2軸の押出機等で溶融混練し、冷却後、粉碎し、分級すればよい。混練機は連続生産できる等の優位性から近年は1軸または2軸の押出機が主流であり、例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、池貝鉄工所社製PCM型2軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。

【0061】このようにして得られるトナーの平均粒径は、通常平均粒径20μm以下であり、平均粒径7~15μmが好適である。なお、ここでの平均粒径は、体積平均の粒子径である。

【0062】本発明の正帶電性トナーは、前述のシリカ微粒子が以上のようにして得られたトナーの表面に付着していることを特徴とするものである。このような付着のための処理方法としては、分級したトナーとシリカ微粒子をスーパーミキサー、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌機等で攪拌混合すれば良く、必要に応じてスタート現像剤用トナーと補給用トナーに使用するシリカ微粒子の種類、添加量を違えても良い。また、攪拌する回転数、混合時間等の混合条件はトナー性能に合わせて適時決定すれば良い。また、シリカ微粒子は、必要に応じて予め解碎処理を施しても良い。

【0063】本発明の現像剤組成物は、以上のようなトナーをキャリアに担持させてなるものである。本発明に用いられるキャリアは、スポンジと称される表面に凹凸部を有する多孔性の不定形鉄粉を芯材として、その外表面をコーティング剤で被覆したものが好適に用いられる。

【0064】コアを構成する不定形鉄粉としては、鉄鋼石を還元して製造する鉱石還元鉄粉、ミルスケールを還元して製造するミルスケール還元鉄粉、鋼の溶湯を細孔から流出させて冷却粉末化した球状のアトマイズ鉄粉、鋼の薄片を窒化し粉碎後脱窒処理をした窒化鉄粉が挙げられるが、これらのうちかさ比重が2~4g/cm<sup>3</sup>、平均粒径が50~200μm、特に55~170μmのものが好ましく、また各粒子の凹凸の差が10μm以上の細孔を有する不定形鉄粉が好ましい。

【0065】なお、鉄粉系キャリアは、空気中の水分の存在により酸化され表面にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（いわゆる錆）が生じてしまうため、強制酸化により比較的高抵抗の安定な酸

化薄膜で覆い、この処理度合いにより薄膜の厚みを調整してキャリアとしての電気抵抗を調整することができる。

【0066】不定形鉄粉の外表面を被覆するコーティング剤としては、帯電制御を容易にし、ロングランおよび高温高湿時での帯電安定性を保持する目的で、従来より電子写真に用いられることが知られているキャリア用コーティング剤の全てを使用することができる。

【0067】具体的には例えば、スチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、あるいはさらに表面滑性を上げる役割となるシリコーン樹脂、シリコーンアクリル樹脂、あるいはフッ素樹脂として種々のフッ化炭素が挙げられる。このフッ化炭素の具体例としては、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどの単独重合体または共重合体が挙げられる。さらに具体的には、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロプロピレン共重合体等が挙げられる。これらのうち四フッ化エチレンまたはフッ化ビニリデンを单量体の一つとして用いたフッ素樹脂が好ましい。

【0068】また以上のフッ素樹脂は、電気的特性または消耗特性を改善するために、アルミナ、グラファイト、二硫化モリブデン、ブロンズなどの無機微粒子と混合して用いることができ、これら微粒子はフッ素樹脂の融点近くの温度で焼成着することができる。さらには、以上のフッ素樹脂の不定形鉄粉の表面に対する接着強度を高め、耐久性を付与するためにポリアミド樹脂またはエポキシ樹脂を配合することができる。

【0069】コーティング方法としては、以上の樹脂をメチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどの分散媒に分散させ、この分散液に前記キャリアを浸漬するか、あるいはこの分散液をキャリア表面にスプレーし、続いて150～300℃で熱硬化することによって得られる。このコーティング量はキャリア重量に対して乾燥重量で0.2～1.0重量%、特に0.4～5重量%が好ましい。

【0070】本発明の現像剤組成物の調製は、以上のようなコーティングされたキャリアと前記のトナーを混合等することにより行うことができる。このとき、キャリアとトナーとの混合重量比（キャリア／トナー）は、通常90/10～98/2、好ましくは94/6～97/3である。

## \* 【0071】

【実施例】以下、実施例、比較例及び試験例等により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、図1は、実施例および比較例で用いたシリカ微粒子の粒度分布を示すものである。

## 【0072】樹脂製造例1

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン740g、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン300g、テレフタル酸ジメチル466g、イソドデセニル無水コハク酸80g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリn-ブチル114gを通常のエステル化触媒とともに、ガラス製2リットルの四口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサおよび窒素導入管を取り付け、電熱マントルヒータ中で窒素気流下、前半210℃常圧、後半210℃減圧にて攪拌しつつ反応を進めた。

【0073】得られたポリエステル樹脂は、酸価2.8 KOHmg/g、水酸基価28.0 KOHmg/g、高化式フロー-テスター軟化温度138.7℃であった。当該樹脂を結着樹脂(1)とする。

## 【0074】樹脂製造例2

ビニル系樹脂の单量体として、スチレン665g、2-エチルヘキシルアクリレート127g及び重合開始剤としてジクミルパーオキサイド32gを滴下ロートに入れる。ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1444g、スマル酸40g、イソドデセニル無水コハク酸47g、テレフタル酸378g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸135g、及びジブチル錫オキシド5gを、ガラス製5リットルの4口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で窒素雰囲気下、160℃の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートよりビニル系樹脂の单量体及び重合開始剤を1時間かけて滴下した。160℃に保持したまま2時間熟成し、230℃に昇温して反応させた。重合度は、ASTM E28-67に準拠した軟化点より追跡を行い、軟化点が138℃に達したときに反応を終了した。

【0075】得られた樹脂のガラス転移温度(Tg)はピーク1本で62.5℃であり、酸価は5.5 KOHmg/gであった。当該樹脂を結着樹脂(2)とする。

## 【0076】実施例1

## 結着樹脂(1)

カーボンブラック「リーガル330R」(キャボット社製)

87重量部

7重量部

正帶電性荷電制御剤「ボントロンN-07」(オリエンタル化学社製)

2重量部

正帶電性荷電制御剤「TP-415」(保土ヶ谷化学社製)

1重量部

ステアリン酸亜鉛「S-Z」(日本油脂社製)

3重量部

以上の原料をヘンシェルミキサーで良く混合した後、パレル冷却装置を備えた2軸押出機で溶融混練し、冷却、粗碎化した後、ジェットミルによって粉碎し、さらに風力分級機を用いて分級し、平均粒径 $11\text{ }\mu\text{m}$ の未処理トナー1を得た。

【0077】次に、この未処理トナーを用いて、一次粒子の数平均粒径が $40\text{ nm}$ であり、かつその粒度分布における粒径 $20\text{ nm}$ 以下の粒子の頻度が5%であるシリカ微粒子（日本アエロジル社製、R-809、疎水化処理品）により、次のようにして表面処理を施すことにより、本発明の正帯電性トナー1を得た。即ち、シリカ微粒子によるトナーの表面処理は、未処理トナー1を $1000\text{ g}$ に対し、シリカ微粒子 $3.0\text{ g}$ を加え、ヘンシェルミキサーを用いて混合付着させて行った。

#### 【0078】実施例2

実施例1において、シリカ微粒子の使用量を $3.0\text{ g}$ から $6.0\text{ g}$ に変更する以外は実施例1と同様に行い、本発明の正帯電性トナー2を得た。

#### 【0079】実施例3

実施例1において、接着樹脂（1）を接着樹脂（2）に変更する以外は実施例1と同様に行い、本発明の正帯電性トナー3を得た。

#### 【0080】比較例1

実施例1において、シリカ微粒子を、一次粒子の数平均粒径が $16\text{ nm}$ であり、かつその粒度分布における粒径 $20\text{ nm}$ 以下の粒子の頻度が90%であるシリカ微粒子（日本アエロジル社製、R-972、疎水化処理品）に変更する以外は実施例1と同様に行い、比較トナー1を得た。

#### 【0081】比較例2

実施例1において、シリカ微粒子を、一次粒子の数平均粒径が $12\text{ nm}$ であり、かつその粒度分布における粒径 $20\text{ nm}$ 以下の粒子の頻度が97%であるシリカ微粒子（日本アエロジル社製、R-974、疎水化処理品）に変更する以外は実施例1と同様に行い、比較トナー2を得た。

#### 【0082】比較例3

実施例1において、シリカ微粒子を、一次粒子の数平均粒径が $7\text{ nm}$ であり、かつその粒度分布における粒径 $20\text{ nm}$ 以下の粒子の頻度が98%であるシリカ微粒子（日本アエロジル社製、R-976、疎水化処理品）に変更する以外は実施例1と同様に行い、比較トナー3を得た。

#### 【0083】比較例4

実施例1において、シリカ微粒子として、一次粒子の数平均粒径が $40\text{ nm}$ であり、かつその粒度分布における粒径 $20\text{ nm}$ 以下の粒子の頻度が5%であるシリカ微粒子（日本アエロジル社製、R-809、疎水化処理品）を $3.0\text{ g}$ と、一次粒子の数平均粒径が $16\text{ nm}$ であり、かつその粒度分布における粒径 $20\text{ nm}$ 以下の粒子

の頻度が90%であるシリカ微粒子（日本アエロジル社製、R-972、疎水化処理品）を $0.3\text{ g}$ を用いて表面処理を行う以外は実施例1と同様に行い、比較トナー4を得た。なお、この場合の2種のシリカ微粒子のトータルでの数平均粒径は、 $30\text{ nm}$ であり、粒度分布における粒径 $20\text{ nm}$ 以下の粒子の頻度は40%であった。

#### 【0084】比較例5

実施例1において、シリカ微粒子を、一次粒子の数平均粒径が $12\text{ nm}$ であり、かつその粒度分布における粒径 $20\text{ nm}$ 以下の粒子の頻度が98%であるシリカ微粒子（日本アエロジル社製、RA-200H、アミノシランとヘキサメチルジシラザンによる疎水化処理品、正帯電性）に変更する以外は実施例1と同様に行い、比較トナー5を得た。

#### 【0085】コートキャリア製造例1

平均粒径 $160\text{ }\mu\text{m}$ のスponジ鉄粉Copy Powder CS105-175（Hoganas AB社製）1000重量部に、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体〔VT50（ダイキン工業社製），共重合モル比 $80:20$ 〕50重量部およびエポキシ樹脂〔エピコート1001（三菱油化社製）〕20重量部を1000重量部のメチルエチルケトンに分散させた分散液を調製し、転動流動床コーティング装置を用いて、導電性グラファイト充填スponジ鉄粉1000重量部に対し、一部がコート層として残るようにその表面上にスプレーコートし、さらに乾燥した後、電気炉中で $200^{\circ}\text{C}$ 、30分間熱処理し、コートキャリア1を得た。

#### 【0086】試験例1

コートキャリア1を100重量部に対し、実施例または比較例で得られたトナー3重量部を混合して正帯電現像剤を調製した。これらの現像剤をOPCベルト搭載複写機（富士ゼロックス社製、FX1075）の改造機を用い、反転現象で定着性試験を行い、さらに通常環境（ $23^{\circ}\text{C}$ 、50%RH）において100万枚のロングラン試験を行い、現像剤帶電量、キャリア抵抗、画像、および定着性について以下に示す方法で評価した。

【0087】（1）帶電量の評価：帶電量の評価に用いた装置は、ブローオフ式帶電量測定装置であり、この装置は、ファラデーケージ、コンデンサおよびエレクトロメータを備えた比電荷測定装置である。測定方法は、325メッシュ（キャリア粒子の通過しない大きさに適宜変更可能）のステンレスメッシュを備えた真鍮性の測定セルに、現像槽から取り出した現像剤をW（g）（約 $3.0\text{ g}$ ）入れた。次に吸引孔から、流量計3リットル／分を示す圧力で90秒間吸引を行い、トナーのみをセル中から除去した。この吸引開始から90秒後の電位計の電圧をV（ボルト）とする。ここでコンデンサの電気容量をC（ $\mu\text{F}$ ）とすると、このトナーの比電荷Q/mは下式の如く求められる。

$$Q/\text{m} (\mu\text{C/g}) = C \times V/\text{m}$$

ここで、mはW (g) 中の現像剤中に含まれるトナーの重量であるが、現像剤中のトナーの重量をT (g) 、現像剤の重量をD (g) とした場合、試料のトナーの濃度は $T/D \times 100$  (%)と表され、mは下式の如く求められる。

$$m (g) = W \times (T/D)$$

【0088】(2) キャリア抵抗の評価：(1)で帶電量を測定した際に、ブローオフ式帶電量測定装置のステンレスメッシュ上に残ったキャリアを動的キャリア抵抗測定機 (C-meter Epping GmbH社製) のセルに付属の計量スプーンで1cc計り込み、磁力630 gauss、予備攪拌63秒、印加電圧12V、10000pFのコンデンサーを使用して動的キャリア抵抗を測定した。

【0089】(3) 画像の評価：評価は現像濃度および地汚れについて、以下の方法で行った。画像濃度はマクベス反射濃度計RD-914 (macbeth process Measurements社製) による測定値により評価した。地汚れは、白色度測色色差計Z-1001Dp (日本電色工業社製) により、未使用の紙の表面および現像後の紙の非画像部の白色度を測定し、前者から後者を引いて得られた相対比較値により評価した。

10

20

\* 【0090】(4) 定着性の評価：上述の複写機の定着部のシリコンオイル塗布をしないで画像出しを行い、ローラ温度可変できるように改造し、定着温度を120°C～240°Cにコントロールし、画像の最低定着温度、オフセット性を評価した。ここで、最低定着温度とは、底面が15mm×7.5mmの砂消しゴムに500gの荷重を載せ、定着機を通して定着された画像の上を5往復こすり、こする前後でマクベス社の反射濃度計にて光学反射密度を測定し、以下の定義による定着率が70%を越える際の定着ローラーの温度をいう。

$$\text{定着率} (\%) = (\text{こすった後の像濃度} / \text{こする前の像濃度}) \times 100$$

トナー1～比較トナー5のトナーについて、目標の最低定着温度である180°C以下の定着温度を確保することができ、また、240°Cにおいてもオフセットは発生しなかった。

【0091】以上の(1)～(3)の試験結果を表1に示す。なお、定着性の評価の試験結果は全てのトナーにオフセット現象が発生していないので表からは除いてある。

#### 【0092】

【表1】

\*

シリカ微粒子の数平均粒径 (nm)	トナーの帶電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )						キャリアの抵抗値 ( $\log \Omega$ )	画像濃度	地汚れ			
	初期		100万枚後		初期							
トナー1	40	22.4	21.8	8.63	8.69	1.38	1.36	100万枚まで良好				
トナー2	40	20.7	19.9	8.58	8.78	1.41	1.39	100万枚まで良好				
トナー3	40	22.6	22.1	8.60	8.71	1.37	1.35	100万枚まで良好				
比較トナー1	16	16.1	13.4	8.41	10.58	1.45	0.82	初期から発生				
比較トナー2	12	15.0	12.3	8.37	測定不能	1.48	0.71	初期から発生				
比較トナー3	7	14.2	10.3	8.33	測定不能	1.50	0.50	初期から激しく発生				
比較トナー4	30	17.1	15.3	8.59	10.89	1.40	0.92	初期から発生				
比較トナー5	12	23.0	14.1	8.71	測定不能	1.36	0.61	20万枚から発生				

【0093】表1に示す結果から明らかのように、実施例1～3の正帯電性トナーを用いた場合には、トナーの帶電量とキャリア抵抗を長期に亘ってほぼ一定の値に維持することができ、高画質を維持することができた。これに対し、シリカの一次粒子の数平均粒径が30nm未満である比較例1～3では、トナーの帶電量の低下とキャリア抵抗の上昇、初期から地汚れ、画像濃度の低下が見られた。また、シリカの数平均粒径が、30nm以上であっても粒度分布における粒径20nm以下の粒子の頻度が20%を越えるものを用いた比較例4でも、同様

にトナーの帶電量の低下とキャリア抵抗の上昇、初期から地汚れ、画像濃度の低下が見られた。更に正帯電性を有するシリカを用いた比較例5でも、一次粒子の数平均粒径が30nmより小さいと、初期の性能は満足できるものの、ロングランをするにつれて帶電量の低下とキャリア抵抗の上昇、そしてそれに伴う画像濃度の低下と地汚れの増加が見られた。

#### 【0094】

【発明の効果】本発明の正帯電性トナーおよび現像剤組成物は、トナーの帶電量とキャリア抵抗を長期に亘って

50

一定の値に維持し、また感光体表面のトナーのクリーニング性を高めることにより、高画質を維持することができる。また、この効果は、結着樹脂等の種類によらないため、結着樹脂やキャリアを適宜選択することにより、低温定着性、環境安定性、ロングライフ性等の良好な正\*

\* 帯電性トナーおよび現像剤組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例および比較例で用いたシリカ微粒子の粒度分布を示すものである。

【図1】

